

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09245379
PUBLICATION DATE : 19-09-97

APPLICATION DATE : 06-03-96
APPLICATION NUMBER : 08075360

APPLICANT : CANON INC;

INVENTOR : MORIYA KENICHI;

INT.CL. : G11B 7/24 G11B 7/24 G11B 7/24 B41J 2/01 B41M 5/00 C09D 11/02 C09D129/14
C09D201/00

TITLE : OPTICAL INFORMATION MEDIUM AND RECORDING METHOD FOR RECORDING
LABEL INFORMATION THEREON BY INK JET RECORDING METHOD

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an optical information medium which is mainly improved in the compatibility of the ink receptive layer itself of the optical information medium with the water resistance of the image formed thereon and the adhesion property of the ink receptive layer and a protective layer and is excellent in ink absorption, transparency, finger print trace resistance and preservable stability at and under a high temp. and high humidity.

SOLUTION: This optical information medium is capable of reproducing and/or recording optical information and has the constitution obtd. by providing the surface of a translucent substrate on the side opposite to the surface where the reproduction and/or recording of the information is possible with the protective layer consisting of at least a UV curing resin and laminating the ink receptive layer on this protective layer. The components of at least (1) a polyvinyl acetal resin of which the molecular structure consists of an acetalized part, acetyl group and hydroxyl group in the modified polyvinyl alcohol, (2) alumina hydroxide and (3) a cationic resin are incorporated at a specific percentage content into the ink receptive layer described above.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-245379

(43) 公開日 平成9年(1997)9月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 7 1	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 7 1 A
	5 3 4	8721-5D		5 3 4 C
	5 3 5	8721-5D		5 3 5 Z
B 4 1 J 2/01			B 4 1 M 5/00	A
B 4 1 M 5/00			C 0 9 D 11/02	P S Z
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-75360

(22) 出願日 平成8年(1996)3月6日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 棚原 伸一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 森屋 研一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光情報媒体、これにインクジェット記録方法によりレーベル情報を記録する記録方法

(57) 【要約】

【課題】 光情報媒体のインク受容層自体と、この上に形成する画像の耐水性の両立及びインク受容層と保護層との密着性向上を主とし、インク吸収性、透明性、耐指紋跡性、高温高湿下における保存安定性に優れた光情報媒体の提供。

【解決手段】 光学情報を再生及び／又は記録できる光情報媒体であって、該情報を再生及び／又は記録することができる面とは反対側の面の透光性基板上に、少なくとも紫外線硬化樹脂からなる保護層が設けられ、該保護層の上にインク受容層が積層された構成を有し、且つ該インク受容層中に少なくとも(1)変性ポリビニルアルコールにおいて、その分子構造がアセタール化部分とアセチル基及び水酸基からなるポリビニルアセタール樹脂、(2)アルミナ水和物、(3)カチオン性樹脂の成分が特定の含有率で含有されている光情報媒体及び記録方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光学的に読み取り可能な情報を再生及び／又は記録できる光情報媒体であって、該情報を再生及び／又は記録することができる面と反対側の面の透光性基板上に、少なくとも保護層が設けられ、該保護層の上にインク受容層が積層された構成を有し、該インク受容層中に少なくとも下記(1)～(3)の成分が含有され、且つこれらの(1)～(3)の各成分の含有比率が、重量基準で、 $(1)/(2)=50/1\sim 6/4$ 、及び $(1)/(3)=190/1\sim 19/1$ の範囲内にあることを特徴とする光情報媒体。

(1) 変性ポリビニルアルコールにおいて、その分子構造がアセタール化部分とアセチル基及び水酸基からなるポリビニルアセタール樹脂

(2) アルミナ水和物

(3) カチオン性樹脂

【請求項2】 (1)のポリビニルアセタール樹脂が芳香族ポリビニルアセタール樹脂である請求項1に記載の光情報媒体。

【請求項3】 (1)のポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度が、 $0.5\sim 40\text{mol}\%$ 、好ましくは $3\sim 20\text{mol}\%$ であり、且つ水酸基が $10\sim 60\text{mol}\%$ 含まれている請求項1に記載の光情報媒体。

【請求項4】 (3)のカチオン性樹脂の重量平均分子量が、 $500\sim 50,000$ の範囲である請求項1に記載の光情報媒体。

【請求項5】 インク受容層の膜厚が、 $0.5\sim 50\mu\text{m}$ の範囲内にある請求項1に記載の光情報媒体。

【請求項6】 請求項1～5に記載の光情報媒体のインク受容層に、記録信号に従って記録ヘッドのオリフィスからインクを吐出させて記録を行うインクジェット記録方法によりレーベル情報を記録することとを特徴とする記録方法。

【請求項7】 インクが、色剤、水溶性有機溶剤及び水からなるシアン、マゼンタ、イエロー及び黒色のインクジェット用インクである請求項6に記載の記録方法。

【請求項8】 インクの吐出が、熱エネルギー的作用により行われる方式のインクジェット記録方法を使用する請求項7に記載の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録に好適に用いられる光情報媒体、これにインクジェット記録方法によりレーベル情報を記録する記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、光学的に読み取りが可能な情報（以下、単に光学情報と呼ぶ）を再生及び／又は記録可能な光情報被記録媒体（以下、単に光情報媒体と呼ぶ）として、最も普及しているのはCD方式の光情報媒体で

ある。CD方式の光情報媒体の実例としては、例えば、再生専用のものとしては、音楽用のCD（コンパクトディスク）やコンピュータのデータ用のCD-ROMがよく知られている。一方、再生のみならず光学的に記録することも可能な光情報媒体としては、例えば、レーザー光を用いて1回だけ光学情報の記録が可能で、且つその記録内容をCDプレーヤーで再生することが出来る、所謂ライトワンス型のCD-R等も少しずつ普及し始めている。これらは、多品種少量情報の収容、或いはその極限の形として、光情報媒体ごとに異なる情報を収容することが可能に構成されている。

【0003】従来のCDは、図1のAに示す通り、基板の表面に凹凸状の情報ビットを形成し、その上にアルミニウムを蒸着して反射層が設けられ、更にその上を紫外線硬化樹脂の保護層で覆われた構造となっている。又、CD-Rは、図1のBに示す通り、基板の上に色素からなる記録層、金を蒸着した反射層、紫外線硬化樹脂からなる保護層を順次設けた構造が採られている。このような構造を有するCD方式の光情報媒体では、情報ビットを形成されている光学情報が再生及び／又は記録される面とは反対側の面（以下、レーベル面と呼ぶ）に、記録されている光学情報の内容にふさわしい文字や絵柄等の表示（以下、ラベリングと呼ぶ）を設けることが行われる。先に述べた大量に生産される音楽用CD等の場合には、スクリーン印刷、タンボ印刷或いはオフセット印刷等の版の転写による印刷手段によってレーベル面にラベリングを行うことが一般的である。しかし、前述した如きCD-Rの様に、媒体ごとに異なる光学情報を記録し再生する光情報媒体においては、情報を記録した後に、ユーザー自らがレーベル面にラベリング出来るように構成されていることが望まれる。この場合、オフィスや家庭において簡便にラベリングすることができるのが最も望ましい。

【0004】ここで、ラベリングの方法で最も簡単なものとしては、レーベル面に直接フェルトペン等の筆記具で書き込む方法、或いは粘着剤を裏面に付与したシート状のものをレーベル面に貼り付ける方法等が考えられるが、前者の場合は、表現の自由度が限られたり、体裁が悪くなったりするという問題がある。一方、後者の場合は、シート状のものを貼ることでレーベル面の厚さが部分的に変わる為、光学情報の記録や再生の際に、光情報媒体の偏心や面ブレ等の原因となるといった問題があり、いずれもラベリングの方法として満足し得るものではなかった。

【0005】この様な従来の問題を解決するラベリングの方法の一つとして、レーベル面側にインク受容層を形成しておき、該受容層にインクジェット記録をすることが行われている。例えば、特開平6-60432号公報には、親水性樹脂溶液を塗布、乾燥することによって形成したインク受容層を有する光情報媒体が開示されてい

る。又、特開平7-44888号公報には、親水性モノマーを含む重合性樹脂を紫外線硬化させて形成したインク受容層を有する光情報媒体が開示されている。

【0006】これらの光情報媒体のうち、後者のものについてはインク受容層自体の耐水性の向上が見られるものの、両者に共通する課題として下記に挙げるものがある。先ず、形成されたインクジェット記録画像が耐水性に劣ること、又、記録画像を高温高湿環境下に長時間放置した場合には画像の滲みが発生すること、即ち、この様な環境下においては、インク受容層に吸収されたインクが受容層中で拡散を起こし、画像全体が汚染されてしまう様な現象が発生する。更には、印字デューティーの高い記録部でのインク吸収不良によるベタ部の不均一性や異色間の境界滲みが発生すること等が挙げられる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記した様な従来技術に開示されている方法の不十分な点を補う手段としては、例えば、インク受容層に記録を行った後、その表層を他の樹脂組成物で被覆してオーバーコート層を形成する方法が有効である。しかし、個人向けの用途の場合には、このオーバーコートの様な後処理は現実的ではない。従って、インク受容層自体の性能向上が必要となる。

【0008】そこで、本発明の目的は、光情報媒体のレーベル面側に形成させるインク受容層自体の耐水性と、該インク受容層に形成される記録画像の耐水性の両立、及びインク受容層と保護層との密着性の向上を主目的とし、且つインク受容層が、インク吸収容量及びインク定着性、インク受容層の透明性、耐指紋性に優れ、更に、形成された記録画像を高温高湿環境下に長時間放置したとしても画像劣化が生じることなく、光情報媒体自体の変質も殆ど起こすことがないインクジェット記録による画像形成に最適なレーベル面を有する光情報媒体、及びこれに用いたレーベル情報をインクジェット記録方式によって記録する記録方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、光学的に読み取り可能な情報を再生及び／又は記録できる光情報媒体であって、該情報を再生及び／又は記録することができる面と反対側の面の透光性基板上に、少なくとも保護層が設けられ、該保護層の上にインク受容層が積層された構成を有し、該インク受容層中に少なくとも下記(1)～(3)の成分が含有され、且つこれらの(1)～(3)の各成分の含有比率が、重量基準で、(1)/(2)=50/1～6/4、及び(1)/(3)=190/1～19/1の範囲内にあることを特徴とする光情報媒体である。

(1) 変性ポリビニルアルコールにおいて、その分子構造がアセタール化部分とアセチル基及び水酸基からなる

ポリビニルアセタール樹脂

(2) アルミナ水和物

(3) カチオン性樹脂

【0010】本発明者等は、上記従来技術の問題点を解決すべくインクジェット記録に適したレーベル面を有する光情報媒体について鋭意検討の結果、特定の組成物からなる被覆層がインク受容層として形成されている光情報媒体は、該インク受容層が、インク吸収性、インク定着性、それ自体の耐水性、画像保存性、耐指紋性に優れ、且つ該インク受容層と保護層との密着性にも極めて優れ、更に、このインク受容層に形成される画像が、ドットが鮮明且つシャープで画像品位に優れ、更に、温度の環境条件の変化に対しても画像性能の変化が小さく、特に、光情報媒体自体が高温高湿環境下における長期保存に対して安定であること、且つ光情報媒体のインク受容層に形成される画像も高温高湿環境下における長期保存に対して安定であること、及びインク受容層の透明性に優れること等の多数の効果を見だして本発明に至った。

【0011】即ち、インク受容層を構成する主材として(1)に掲げたポリビニルアセタール樹脂を用いることにより、インク受容層自体の耐水性とインクの吸収性の両立を可能とし、且つ、ポリビニルアセタール樹脂の有するアセタール化部分と水酸基部分とが良好な化学的結合性を発現し得る為、インク受容層に積層される紫外線硬化樹脂からなる保護層に対する密着性を向上させることが可能となる。

【0012】ここで、ポリビニルアセタール樹脂を用いるインク受容層としては、これ迄に特開昭63-221077号公報、特開平5-221112号公報、特開平5-262028号公報、特開平7-1828号公報等の開示されているが、これらのインク受容層に記録した画像は、いずれも高温高湿環境下に長時間放置した場合の画像鮮明度の維持性、及び形成した記録画像の耐水性において充分には満足できるものではなかった。更に、印字デューティーの低い記録部では良好なインクジェット印字適性を示すものの、印字デューティーの高い記録部では、インクの吸収性が不十分であり、インク吸収容量が少ないため、ベタ部の不均一性や異色間の境界滲みが発生してしまうという問題があった。又、例えばインクをインク受容層中に吸収できたとしても、インクが定着して乾くまでに非常に時間がかかるといった欠点を有しており、満足できるものではなかった。

【0013】そこで、上述した様な問題点を解決するために、本発明においては、インク受容層の構成成分として更に(2)に掲げたアルミナ水和物、及び(3)に掲げたカチオン性樹脂を使用する。即ち、本発明者らの研究によれば、アルミナ水和物を含有させることによって、インク受容層の画像保存性、耐指紋性、インク定着性、インク吸収容量の低下といった弊害の除去等が可能

となり、且つカチオン性樹脂を添加することにより、インク受容層に形成して得られた記録画像の耐水性が向上し、且つ高温高湿環境下における記録画像の長期保存安定性が改善される。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。本発明の光情報媒体は、レーベル面に形成されるインク受容層中に少なくとも(1)変性ポリビニルアルコールにおいて、その分子構造がアセタール化部分とアセチル基及び水酸基からなるポリビニルアセタール樹脂、(2)アルミナ水和物及び(3)カチオン性樹脂の3成分からなることを特徴とする。本発明で使用する第1の化合物であるポリビニルアセタール樹脂とは、ポリビニルアルコール(以下、PVAと略す)の付加及び／又は縮合反応生成物を指すものである。このPVAの付加及び／又は縮合反応生成物とは、PVA中の水酸基と反応性を有する化合物と、PVAとを付加及び／又は縮合反応させて得られる生成物をいう。

【0015】本発明において使用されるPVAは、酢酸ビニルポリマー或いは酢酸ビニルと他の共重合性モノマー、例えば、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、(メタ)アクリル酸、それらのエステル等とのコポリマーを用いて、酸鹼化法又はアルカリ鹼化法により得られる。この様にして得られるPVAのうち、本発明において用いられるインク受容層の構成材料としては、鹼化度が約75～99%のものが好適であり、又、重合度が500～3,500程度のものが好適であるが、勿論この範囲に限られるものではない。以上のごとき各種の鹼化度及び重合度を有するものは、いずれも単独でも混合物としても使用できる。更に、上記のごときPVAは、その原料の製造時或いは鹼化後に各種の変性剤によって変性させた変性PVA、例えば、カチオン変性PVA、アニオン変性PVA等でもよい。

【0016】又、PVAの水酸基と反応性を有する化合物としては、例えば、アルデヒド化合物、カルボキシル化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、酸無水物、N-メチロール化合物、活性化ビニル化合物、多価金属化合物等が挙げられるが、本発明において特に好適なものはアルデヒド化合物である。アルデヒド化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、イソプロピルアルデヒド、バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド等の脂肪族飽和アルデヒド；ベンズアルデヒド、o-、m-又はp-トルアルデヒド、ベンジルアルデヒド、サリチルアルデヒド、シナムアルデヒド、 α -又は β -ナフトアルデヒド等の芳香族アルデヒド；フルフラール等の複素環アルデヒド；アクロレイン、クロトンアルデヒド、プロピオールアルデヒド、ヘキセナール、ヘプテナール等の脂肪族不飽和

アルデヒド；グリオキザール、スクシンジアルデヒド、グルタルジアルデヒド、アジポジアルデヒド、ヒペリンジアルデヒド、スベリンジアルデヒド、セバシンジアルデヒド等の脂肪族ジアルデヒド類等が挙げられる。

【0017】この様なアルデヒド化合物のうち特に好ましくは、イソブチルアルデヒド、イソプロピルアルデヒド等の脂肪族アルデヒド、ベンズアルデヒド、ベンジルアルデヒド等の芳香族アルデヒドが挙げられ、これらの化合物とPVAとを付加及び／又は縮合反応させて得られたポリビニルアセタール樹脂は、紫外線硬化樹脂からなる保護層に対して良好な化学的結合性を有し、特に芳香族アルデヒドは優れた密着性を有している。

【0018】以上のごときPVAの水酸基と反応性を有する化合物によるPVAの変性度、所謂アセタール化度は、PVAの鹼化度、重合度、使用するPVA及び変性剤の親水性及び疎水性の程度、更にはインク受容層として要求される性能等によって変化するが、変性されたPVAが過度に親水性を失わない程度であればよい。例えば、本発明においては、アセタール化度が、0.5～40mol%、好ましくは3～20mol%の範囲内のものを使用するとよい。即ち、アセタール化度が、0.5mol%未満であると、未変性のPVAに比べて性能の向上効果が不十分となり、又、40mol%を超えるとインク受容層の耐水性は良好となるがインク吸収性が低下する。更に、アセタール化度が0.5～3mol%の範囲である場合は、未変性のPVAに比べ性能の向上効果は見られるものの、3mol%を超えた変性度を有する場合と比べると十分とは言えない。又、20～40mol%の範囲の変性度を有している場合は、インク吸収性は向上するが、20mol%未満の変性度を有する場合と比べて十分とは言えない。

【0019】又、PVAの水酸基とアルデヒド化合物を反応させて得られるポリビニルアセタール樹脂の水酸基の割合は、インク受容層の保護層に対する密着性及びインク受容層の耐水性との関係から、水酸基が10～60mol%であるのが好ましく、更に好ましくは30～50mol%以下の範囲のものを使用する。即ち、水酸基の割合が10mol%未満の場合には、保護層に対する密着性が低下し、水酸基の割合が60mol%を超えるとインク受容層自体の耐水性が低下する。

【0020】次に、本発明の光情報媒体のインク受容層の構成材料である第2の化合物のアルミナ水和物については、例えば、ジブサイト、バイヤライト、ノルドストラングイト、ペーマイト、ダイアスポア等が挙げられる。これらアルミナ水和物の本発明における作用としては、第1点として、アルミナ粒子自身が陽性に帯電している為、陰性、即ち、アニオン性の染料や顔料分散体と電気的に結合して、これらアニオン性の記録剤を固定する作用があることが挙げられ、第2点として、アルミナ水和

物は粒子として存在するためインク受容層の表面を微細な粗面にする作用があり、指紋等の付着防止に有効であること等が挙げられる。

【0021】本発明において、インク受容層の構成成分である(1)のポリビニルアセタール樹脂と(2)のアルミナ水和物を混合する際、成分(1)と成分(2)の含有比率は、重量基準で $50/1 \sim 6/4$ の範囲とする。インク受容層中のポリビニルアセタール樹脂の含有比率が $(1)/(2) = 50/1$ よりも多い場合には、アルミナ水和物を添加した効果が得られにくく、特に耐指紋性、インク定着性、画像保存性において十分な効果が得られない。又、インク受容層中のアルミナ水和物の含有比率が $(1)/(2) = 6/4$ よりも多い場合は、インク吸収性が低下し易く、ベタ均一性や異色間の境界滲みが特に悪くなり易い。更に、インク定着性においても満足できるものではない。

【0022】更に、本発明において、インク受容層の第3の構成成分であるカチオン性樹脂としては、分子内にカチオン性部分を含むのであれば、特に限られるものではないが、重量平均分子量が $500 \sim 50,000$ のものが好ましく、更に好ましくは $1,000 \sim 10,000$ のカチオン性樹脂を用いることが望ましい。即ち、重量平均分子量が 500 よりも少ない場合は、画像の耐水性が不十分となり、 $50,000$ を超えると分子構造的な立体障害による染料分子との結合効率が悪くなる傾向がある為、微量添加による効果が小さい。

【0023】本発明において用いるカチオン性樹脂の例としては、例えば、ポリアクリルアミドのカチオン変性物或いはアクリルアミドとカチオン性モノマーの共重合体、ポリアリルアミン、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドエビクロルヒドリン樹脂、ポリビニルピリジニウムハライド等が挙げられる。更に、ビニルピロリドン系モノマーと他の一般的なモノマーとの共重合体、ビニルオキサゾリドン系モノマーと他の一般的なモノマーとの共重合体、ビニルイミダゾール系モノマーと他の一般的なモノマーとの共重合体等が挙げられるが、以上の様なカチオン性樹脂が好適に用いられるが、これらは単独でも複数を混合してもよい。勿論これらに限られるものではない。

【0024】又、本発明において、インク受容層の構成成分である(1)のポリビニルアセタール樹脂と(3)のカチオン性樹脂を混合する際、成分(1)と成分(3)の含有比率は、重量基準で、 $(1)/(3) = 190/1 \sim 19/1$ の範囲とする。インク受容層中のポリビニルアセタール樹脂の含有比率が $(1)/(3) = 190/1$ よりも多い場合は、記録画像の耐水性及び高温高湿環境下における画像の長期保存性が不十分である。又、インク受容層中のカチオン性樹脂の含有比率が $(1)/(3) = 19/1$ よりも多い場合には、インク受容層のインク吸収性が低下し、ベタ均一性や異色間の

境界滲みが悪くなり、更にインク定着性においても満足できるものではなくなる。更に、本発明においては、インク受容層中に、メチロール化メラミン、メチロール化尿素、メチロール化ヒドロキシプロピレン尿素、イソシアネート等の架橋剤を含んでいてもよい。勿論、架橋剤はこれらに限られるものではない。

【0025】本発明の光情報媒体を作製するに当たっては、先ず、上記した(1)～(3)の化合物を少なくとも含み、必要により他の添加剤と共に混合して得られた組成物を、水或いはアルコール、多価アルコール類、又は他の適当な有機溶媒に溶解及び/又は分散して塗工液を調製する。次に、得られた塗工液を、例えば、スクリーン印刷やスピンコーター等により、図1A或いは図1Bに示す光情報媒体の透光性基板上に設けられた、少なくとも紫外線硬化樹脂からなる保護層の上に直接塗工する。その後、例えば、熱風乾燥炉、熱ドラム等を用いて塗工膜を乾燥してインク受容層を形成して本発明の光情報媒体とする。この際、インク受容層の塗工量としては、総量として $0.2 \sim 50 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ の範囲内とするのが好ましい。又、塗工量を厚さで表わした乾燥後のインク受容層の膜厚としては、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲とするのが好ましい。インク受容層の膜厚が、 $0.5 \mu\text{m}$ よりも薄い場合は、インク受容層へのインク吸収容量が不足するため定着性に劣り、良好な記録画像が形成できず、又、 $50 \mu\text{m}$ よりも厚い場合は、光情報媒体自体の反りが発生し易くなる。

【0026】本発明の光情報媒体にインクジェット記録を行う本発明の記録方法について説明する。本発明の記録方法は、上記で説明した本発明の光情報媒体のインク受容層に、記録信号に従って記録ヘッドのオリフィスからインクを吐出させて記録を行うインクジェット記録方法によりレーベル情報を記録することを特徴とする。この際に使用するインクとしては、インクジェット記録方法に用いられている従来公知の、色材と該色材を溶解又は分散させる液媒体とが少なくとも含有された水系インクを何等问题なく使用することが出来る。

【0027】インク中の色材としては、例えば、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素に代表される水溶性染料、更には分散染料及び顔料が使用可能であり、通常のインクジェット記録用のものであれば、特に制限なく使用できるが、本発明の光情報媒体のインク受容層の構成材料である第3の化合物のカチオン性樹脂とのイオンの結合性の点から、これらのうちアニオン性の染料或いは顔料分散体を用いることが好適である。又、これら色材のインク中における含有量は、従来のインクにおいて一般的に使用されているのと同様に、インク全量に対して $0.1 \sim 20$ 重量%の割合で使用すればよい。

【0028】本発明に用いる水系インクに使用する液媒

体としては、水、又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が使用されるが、本発明においては、特に、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥防止効果を有する多価アルコールを含有するものを使用するのが好適である。

【0029】前記で説明した本発明の光情報媒体のインク受容層に上記のインクを付与して記録を行う方法としては、記録信号に従って記録ヘッドのオリフィスからインクを吐出させて記録を行うインクジェット記録方式の記録方法であればいかなる方式のものでもよいが、本発明においては、特に、インクの吐出が熱エネルギーの作用により行われる方式の、所謂バブルジェット記録方法を好適に使用することができる。

【0030】以下、本発明の光情報媒体のインク受容層に、インクを用いて記録を行うのに好適なインクジェット記録装置の一例を以下に説明する。その装置の主要部であるヘッド構成例を図2、図3及び図4に示す。ヘッド13は、インクを通す溝14を有するガラス、セラミック又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図では薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は、酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1及び17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、及びアルミナ等の放熱性のよい基板20より成っている。

【0031】インク21は吐出オリフィス（微細孔）22まで来ており、不図示の圧力によりメニスカス23を形成している。今、アルミニウム電極17-1及び17-2に電気信号情報が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出しインク小滴24となり、吐出オリフィス22より被記録材25に向かって飛翔する。

【0032】図4には図2に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、図2で説明したものと同様の発熱ヘッド28を密着して作製されている。尚、図2は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図3は図2のA-B線での断面図である。

【0033】図5に、上記ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図5において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。62は記録ヘッド65の吐出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成

を備える。更に、63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。

【0034】上記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載してその移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0035】51は被記録材を挿入するための給紙部、52は不図示のモーターにより駆動する紙送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッド65の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー53を配した排紙部へ排紙される。

【0036】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出口面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

【0037】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は、上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッド65のホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッド65が記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0038】図6は、ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで、40は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。インク吸収部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが本発明に

とって好ましい。

【0039】本発明で用いられるインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図7に示すごときそれらが一体になったものにも好適に用いられる。図7において、70は記録ユニットであって、この中にはインクを受容したインク受容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。

【0040】インク吸収体の材料としては、ポリウレタン、セルロース又はポリビニルアセタールを用いることが本発明にとって好ましい。72は記録ユニット内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット70は、図5で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。

【0041】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、文中、「部」又は「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。実施例及び比較例で用いたポリビニルアセタール樹脂としては、従来公知となっているアセタール化の手法を用いて、各組成のポリビニルアセタール樹脂を合成して使用した。

【0042】実施例1～14、及び比較例1～10

厚みが1.2mmのポリカーボネートからなる透光性基板上に、紫外線硬化型のアクリル系樹脂からなる厚み5～7 μ mの保護層が形成されている図1A又は図1Bの構造を有する各支持体を用い、該保護層の上に各成分からなるインク受容層を形成して実施例1～14及び比較例1～10の光情報媒体を得た。この際に使用したインク受容層の構成成分の種類と混合比率等を、実施例については表1に、比較例については表2に夫々示した。保護層上に形成するインク受容層の作製方法としては、表1又は表2に示した各構成成分を、水60部、アルコール40部からなる溶媒中に溶解又は分散させて塗工液とし、該塗工液を、表1に示した各支持体の保護層の上に、スクリーン印刷によって塗布量が9.5g/m²となる様な条件で塗布して塗膜を形成し、その後、該塗膜を熱風乾燥炉にて乾燥させて膜厚10 μ mのインク受容層を形成した。

【0043】上記の様にして得られた実施例及び比較例の光情報媒体のインク受容層に、キヤノン製バブルジェットカラープリンターBJC-600（商品名）を水平搬送できる様に改造した記録装置を用いてカラープリントを行った。尚、印字モードはOHPシートモードとした。次に、得られたカラープリントサンプルについて、以下の項目について評価した。評価結果を表3に示す。

【0044】【評価項目】

① 透明性

図1A及び図1Bに示す反射層のアルミニウム又は金の光沢性が、インク受容層により変化したか否かを目視により観察し、インク受容層の透明性を判定した。評価基準としては、金属の光沢感に殆ど変化が見られず、且つコントラストの高い鮮明な画像が得られるものを○とし、やや金属の光沢感に欠けるもののコントラストのある画像が得られるものを△とし、金属の光沢性がかなり阻害され、この為にコントラストのない見栄えの悪い画像が得られるものを×とした。

【0045】② 耐指紋跡

汗ばんだ指先を記録面に押し付けた後、キムワイプ（商品名、十條キンバリー（株）製）にて記録面を拭き取り、拭き取った跡を目視にて判断した。評価基準としては、綺麗に指紋が拭き取れたものを○とし、指紋が拭き取れずに残ってしまったものを×とし、その中位のものを△とした。

【0046】③ インク定着性

30℃/80%RHの環境下において、イエロー、シアン及びマゼンタの各2色の重ね打ちによるベタ記録して放置した後、記録画像に指触し、インクがインク受容層内部に取り込まれているか否かを、インクが指に付着するか否かで判断し、インク定着性を評価した。評価基準としては、5分以内に指に付着しなくなる場合を○とし、10分以内を△とし、10分経過しても付着する場合を×とした。

【0047】④ インク吸収容量

イエロー、シアン及びマゼンタインクを用いてベタ記録を行い、隣接する各2色のベタ記録部の混色の度合いを目視にて観察してインク吸収容量を評価した。評価基準としては、2色が混色しているベタ記録部の均一性が良好で、異色間の境界染みのないものを○とし、2色が混色しているベタ記録部の均一性或いは異色間の境界染みがやや劣るものを△とし、両者共に劣るものを×とした。

【0048】⑤ 耐水性

記録が行われた1時間後に、水の入ったトレイ中に記録された光情報媒体を10秒間浸漬し引き揚げた後に、キムタオル（商品名、十條キンバリー（株）製）にて水を拭き取り、目視にて形成された記録画像の耐水性を評価した。評価基準としては、殆ど画像に変化が認められないものを○とし、インクの流れ出しは若干あるが著しい画像劣化は認められないものを△とし、インク受容層が溶け出してしまっているもの、或いはインクの流れ出しが著しいものを×とした。

【0049】⑥ 光情報媒体の保存性

夫々の光情報媒体を35℃/90%RHの環境下に7日間保管した後に、23℃/55%RHの環境下に1日間保管し、その後に、23℃/55%RHの環境下で上記のプリンターを用いて記録を行い評価した。評価基準としては、保存前の光情報媒体に記録した場合と比べ、イ

インクの溢れ、しみ、文字太り等が発生し、画質が著しく劣っているものを×とし、変化の認められないものを○とし、その中位のものを△とした。

【0050】㊦ 画像保存性

夫々の光情報媒体に対して、上記のプリンターを用いて記録した画像を35℃/95%RHの環境下に10日間保管した後に、保存前の画像と保存後の画像を目視にて比較して、画像の保存性を評価した。評価基準としては、保存前の画像に比べ、インクの溢れ、しみ出し、文字太り等が発生し、画質が著しく劣っているものを×とし、変化の認められないものを○とし、その中位のものを△とした。

【0051】㊦ インク受容層と保護層の密着性

夫々の光情報媒体のインク受容層が形成されている記録面にビニールテープ（日東電工製、No. 21、19mm幅）を貼り、その後に引き剥がした場合のインク受容層の変化について目視にて観察して、インク受容層の保護層に対する密着性を評価した。評価基準としては、インク受容層に何等変化のないものを○とし、インク受容層に形成した記録部のみがやや剥がれやすくなっているものを△とし、インク受容層が剥がれてしまったものを×とした。

【0052】

【表1】

表1-1：実施例で使用したポリビニルアセタール樹脂

実施例	支持体	(1) ポリビニルアセタール樹脂			
		PVA	アルデヒド	アセタール化度 (mol %)	水酸基 (mol %)
1	図1B	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	12	40
2	図1A	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	3	40
3	図1B	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	20	40
4	図1B	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	12	10
5	図1B	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	12	60
6	図1B	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	12	40
7	図1B	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	12	40
8	図1B	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	12	40
9	図1B	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	12	40
10	図1B	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	12	40
11	図1B	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	12	40
12	図1A	PVA217 *1	n-ブチルアルデヒド	12	40
13	図1B	PVA210 *1	フェニルアセトアルデヒド	12	50
14	図1A	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	10	30

*1：クラレ製

【0053】

【表2】

表1-2：実施例で使用したアルミナ水和物、カチオン性樹脂及び色材

実施例	(2) アルミナ水和物	(1)/(2)の割合	(3) カチオン性樹脂		(1)/(3)の割合	色材
			成分	分子量		
1	AS-100 *2	20/1	PAA-HCL-1L *4	1,000	50/1	アニオン染料
2	AS-100 *2	20/1	PAA-HCL-1L *4	1,000	50/1	アニオン染料
3	AS-100 *2	20/1	PAA-HCL-1L *4	1,000	50/1	アニオン染料
4	AS-100 *2	20/1	PAA-HCL-1L *4	1,000	50/1	アニオン染料
5	AS-100 *2	20/1	PAA-HCL-1L *4	1,000	50/1	アニオン染料
6	AS-100 *2	50/1	PAA-HCL-1L *4	1,000	50/1	アニオン染料
7	AS-100 *2	6/4	PAA-HCL-1L *4	1,000	50/1	アニオン染料
8	AS-100 *2	20/1	PAA-HCL-1L *4	1,000	190/1	アニオン染料
9	AS-100 *2	20/1	PAA-HCL-1L *4	1,000	19/1	アニオン染料
10	AS-100 *2	20/1	PAA-HCL-1L *4	1,000	50/1	カチオン染料
11	AS-100 *2	20/1	PAS-H-5L *4	50,000	50/1	アニオン染料
12	AS-2 *3	20/1	PAA-HCL-1L *4	1,000	50/1	アニオン染料
13	AS-3 *3	20/1	PAA-HCL-3L *4	10,000	50/1	アニオン染料
14	AS-100 *2	10/1	PAA-HCL-1L *4	1,000	70/1	アニオン染料

* 2 : 日産化学製

* 3 : 触媒化成製

* 4 : 日東紡績製

【0054】

【表3】

表2-1 : 比較例で使用したポリビニルアセタール樹脂

比較例	支持体	(1) ポリビニルアセタール樹脂			
		PVA	アルデヒド	アセタール化度 (mol %)	水酸基 (mol %)
1	図1B	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	12	40
2	図1B	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	12	40
3	図1B	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	12	40
4	図1B	PVA220 *1	なし	-	-
5	図1A	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	12	40
6	図1B	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	12	40
7	図1B	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	12	40
8	図1B	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	12	40
9	図1B	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	75	23
10	図1A	PVA220 *1	ベンズアルデヒド	12	40

* 1 : クラレ製

【0055】

【表4】

表2-2 : 比較例で使用したアルミナ水和物、カチオン性樹脂及び色材

比較例	(2) アルミナ水和物	(1)/(2) の割合	(3) カチオン性樹脂		(1)/(3) の割合	記録剤
			成分	分子量		
1	AS-100 *2	60/1	PAA-HCL-1L *4	1,000	50/1	アニオン染料
2	なし	-	PAA-HCL-1L *4	1,000	50/1	アニオン染料
3	AS-100 *2	5/5	PAA-HCL-1L *4	1,000	50/1	アニオン染料
4	AS-100 *2	20/1	PAA-HCL-1L *4	1,000	50/1	アニオン染料
5	AS-100 *2	20/1	PAA-HCL-1L *4	1,000	200/1	アニオン染料
6	AS-100 *2	20/1	なし	-	-	アニオン染料
7	AS-100 *2	20/1	PAA-HCL-1L *4	1,000	17/1	アニオン染料
8	なし	-	なし	-	-	アニオン染料
9	AS-100 *2	20/1	PAA-HCL-1L *4	1,000	50/1	アニオン染料
10	AS-100 *2	20/1	PAA-HCL-10L *4	100,000	15/1	アニオン染料

* 2 : 日産化学製

* 3 : 触媒化成製

* 4 : 日東紡績製

【0056】

【表5】

表3: 評価結果

	透明性	耐指紋跡	インク 定着性	インク 吸収容	耐水性	光情報媒体 の保存性	画像 保存性	密着性
実施例	1	○	○	○	○	○	○	○
	2	○	○	○	○	○	○	○
	3	○	○	○	○	○	○	○
	4	○	○	○	○	○	○	△
	5	○	○	○	△	○	○	○
	6	○	○	△	○	○	○	○
	7	△	○	△	○	○	○	○
	8	○	○	○	○	○	○	○
	9	○	○	○	○	○	○	○
	10	○	○	○	△	○	△	○
	11	○	○	○	○	○	○	○
	12	○	○	○	△	○	○	△
	13	○	○	○	○	○	○	○
	14	○	○	○	○	○	○	○
比較例	1	○	△	△	○	○	○	○
	2	○	△	△	△	○	△	○
	3	×	○	×	△	○	○	○
	4	○	×	×	△	×	△	×
	5	○	○	○	△	○	△	○
	6	○	○	○	△	○	△	○
	7	○	○	△	△	○	○	○
	8	○	△	△	△	○	×	○
	9	○	○	×	×	○	○	○
	10	○	○	○	△	○	△	○

【0057】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、光情報媒体に形成されているインク受容層がインク吸収性

に優れ、インク吸収容量も多く、更に、該インク受容層にインクジェット記録によって画像を記録した場合に、記録ドットが鮮明で、光学的濃度も高く、高精細な記録

画像の形成が可能であり、又、光情報媒体自体或いは光情報媒体のレーベル面に形成された記録画像を高温高湿環境下に長時間放置しても安定で変質することなく、更に、記録面に指紋跡がつきにくく、光情報媒体のインク受容層自体及び記録された記録部に耐水性があり、光情報媒体の透明性及びインク受容層と保護層との密着性にも優れた光情報媒体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】光情報媒体の積層構造を示す概略断面図である。

【図2】インクジェット記録装置のヘッドの縦断面図である。

【図3】インクジェット記録装置のヘッドの横断面図である。

【図4】図1に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

【図5】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図6】インクカートリッジの縦断面図である。

【図7】記録ユニットの一例を示す斜視図である。

【符号の説明】

13：ヘッド

14：インク溝

15：発熱ヘッド

16：保護膜

17-1、17-2：アルミニウム電極

18：発熱抵抗体層

19：蓄熱層

20：基板

21：インク

22：吐出オリフィス（微細孔）

23：メニスカス

24：インク小滴

25：被記録材

26：マルチ溝

27：ガラス板

28：発熱ヘッド

40：インク袋

42：栓

44：インク吸収体

45：インクカートリッジ

51：給紙部

52：紙送りローラー

53：排紙ローラー

61：ブレード

62：キャップ

63：インク吸収体

64：吐出回復部

65：記録ヘッド

66：キャリッジ

67：ガイド軸

68：モーター

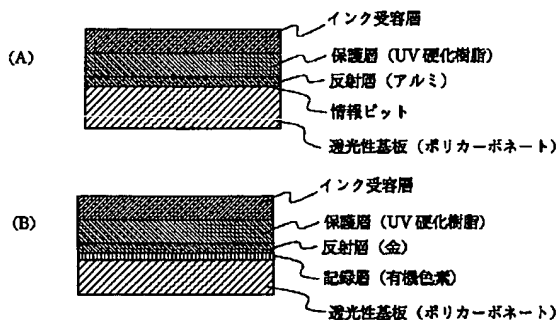
69：ベルト

70：記録ユニット

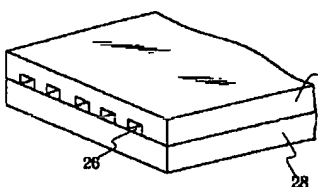
71：ヘッド部

72：大気連通口

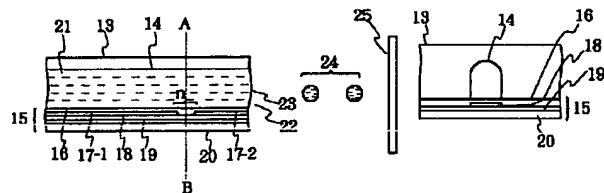
【図1】



【図4】

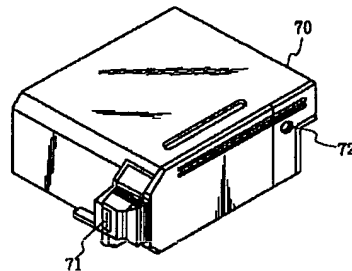


【図2】

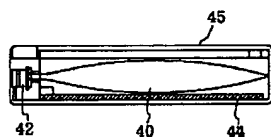


【図3】

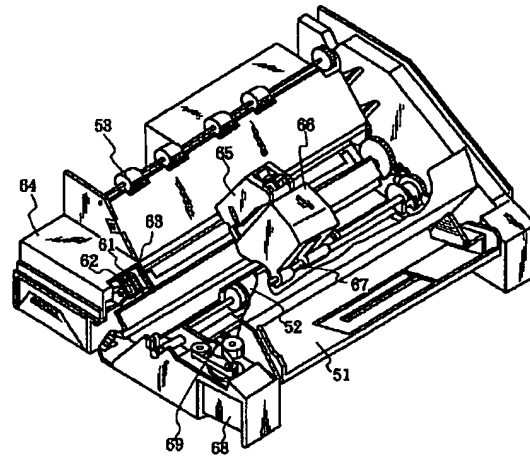
【図7】



【図6】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/02	P S Z		C 0 9 D 129/14	P F Q
129/14	P F Q		201/00	P D C
201/00	P D C		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Z

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.